

ЛАПТЕВА ЛЮДМИЛА ИВАНОВНА



**ТЕРМОХИМИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХ- И
ЧЕТЕРЕХКООРДИНИРОВАННОГО АТОМОВ ФОСФОРА И МЫШЬЯКА
РАЗЛИЧНОГО ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ С ПОДВИЖНЫМИ
АТОМАМИ ВОДОРОДА И ХЛОРА**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат

Диссертация на соискание ученой степени

доктора химических наук

Казань - 2001

Работа выполнена в Казанской государственной архитектурно-строительной академии

Официальные оппоненты :

доктор химических наук, профессор
Чалых А.Е.

доктор химических наук, профессор
Литвинов И.А

доктор технических наук, профессор
Крупин С.В.

Ведущая организация

Институт проблем химической физики РАН,

г. Черноголовка Московской области

Защита состоится "19" июня 2001 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.03 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора наук в Казанском государственном технологическом университете (420015, ул. К.Маркса, дом 68, зал заседаний Ученого Совета)

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан "4" июня 2001 года

Ученый секретарь
диссертационного совета

Третьякова А.Я

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000115628

0721791-1

ИНФОРМАЦИОННО-УЧЕБНО-МЕТОДИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и цель исследования. Термодинамика, равно как и один из важнейших разделов ее - термохимия, возникли в середине прошлого (теперь уже позапрошлого) столетия, в тот период времени, когда наши представления о строении вещества были в высшей степени умозрительными, а в качестве уравнений движения молекул использовались законы макроскопической механики. Тем не менее нужно особенно отметить, что именно *термохимические измерения* (возможно более простые и понятные в то время) часто использовались и с успехом используются в настоящее время для установления связи между строением молекул, их реакционной способностью и энергетическими характеристиками. В частности они "дают" информацию о прочности связей в молекулах. *Важнейшей термохимической величиной является энтальпия атомизации ($\Delta H^0_{ат}$), показывающая, насколько молекула стабильнее, чем сумма энергий всех атомов, из которых она состоит.* Расчет энтальпии атомизации невозможен без данных по энтальпиям образования ($\Delta H^0_{обр}$) веществ, как необходимого условия для описания энергии и прочности связи.

Для фосфор- и мышьякорганических соединений (ФОС и МОС) чрезвычайно мало данных, касающихся определения сольватационных параметров ($\Delta H_{сольв}$) и параметров непосредственного растворения в различных по полярности средах; крайне скудны сведения о термохимии процессов, перегруппировок и реакций ($\Delta H_{реакт}$) как при различных температурах (Т К), так и фазовых состояниях: конденсированной фазе (твердой (тв) или жидкой (ж)), растворах (ΔH_p) и газовой фазе ($\Delta H_{газ}$); *практически нет (за единичными исключениями) сведений по калориметрическому определению энтальпий образования важных в практическом отношении гетероциклических (Р и As) молекул, в существенной мере родственным таким биохимическим объектам как аминокислоты, сахара, белки и т.п.*

Термохимия мышьяка различной валентности - один из наиболее обширных разделов физической органической химии - получила широкое развитие в последние десятилетия. Наибольшее число работ в этой области относится к концу шестидесятых годов; в это время проделана большая работа в области синтеза, структуры и реакционной способности мышьякорганических соединений разного пространственного строения соединений, представляющих интерес в качестве пестицидов для сельского хозяйства.

Однако следует отметить, что несмотря на большое значение этого класса соединений, *термохимические данные в литературе практически представлены мало:* это данные, касающиеся изучения термохимии сольватации, парообразования ($\Delta H_{пар}$), реакций, образования ($\Delta H^0_{обр}$) молекул, энергий (E_{A3-X}) эндо- и экзоциклических связей, входящих в их состав и т. п. Представлялось интересным, своевременным и необходимым определение этих энергетических характеристик для МОС, поскольку эти соединения отличаются от большинства органических и даже элементоорганических соединений.

Целью настоящей работы является систематизация всех известных в литературе и полученных нами экспериментальных данных по теплотам растворения, энтальпиям сольватации и образования в различных фазовых состояниях (твердом, жидком и

газообразном) с целью создания банка данных органических соединений фосфора, мышьяка и их аналогов по подгруппе; опираясь на эти данные возможно дальнейшее, более детальное развитие теоретических основ строения и реакционной способности указанных классов соединений, своеобразный "прогноз" термохимических и термодинамических характеристик неизвестных (или трудно доступных в условиях термохимического эксперимента) новых важных в практическом отношении биохимических объектов.

Научная новизна и выносимые на защиту положения:

- Впервые проведено систематическое термохимическое исследование широкого класса элементов Пятой группы Периодической системы, главным образом органических соединений фосфора и мышьяка различной валентности. Определены значения энтальпии парообразования первичных, вторичных, третичных алкил-, алкил(арил)- фосфинов, арсинов, галюид- и дигалюидфосфинов различного пространственного строения (свыше 200 соединений) на основе уравнений Трутона, Вадсо и корреляционной зависимости с использованием сольватационного топологического индекса χ' для перечисленных классов соединений; установлены зависимости $\Delta H_{\text{пар}} \sim MRD$, между $\Delta H_{\text{пар}}$ (фосфинов) $\sim \Delta H_{\text{пар}}$ (аминов и алканов) для указанных классов ФОС и МОС; последнее позволяет с достаточной легкостью вычисление столь важного энергетического термина как $\Delta H_{\text{пар}}$ для аналогичных типов соединений.

- Впервые определены энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta H^\circ_{\text{обр}}$) первичных, вторичных и третичных фосфинов методом молекулярной механики и показано их соответствие известным в литературе данным. С учетом уже определенных нами величин их испарения вычислены $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ для жидкого состояния; показано соответствие вычисленных значений $\Delta H^\circ_{\text{обр}}$ известным экспериментальным данным энтальпий образования простых углеводородов и аминов.

- Впервые вычислены величины энтальпии образования дихлорфосфа- и арсаалканов, хлорфосфа- и хлорарсацикланов и полных циклических эфиров фосфористой кислоты в конденсированной и газовой фазах. По данным, используемой для этих целей реакционной калориметрии нейтрального гидролиза и гидролиза в 4н водной щелочи, произведен расчет энтальпий образования как перечисленных галюенидов, так и их алкиловых эфиров в различных фазовых состояниях и дана оценка энергиям связей в указанных соединениях.

- Всесторонне (с использованием термохимии и ИК-спектроскопии) изучена специфическая составляющая в общем эффекте сольватции хлоридов фосфора и мышьяка ($RXCl_2$ и R_2XCl : $X=P, As$) ациклического и циклического строения с пиридином и таким п-донорным реагентом как аминокетон; при этом установлено, что одним из факторов, определяющих прочность образующихся комплексов, может служить энергия разрыхляющей связи $X-Cl$.

- Показана применимость "растворного" термохимического метода Соломонова-Коновалова для определения энтальпий парообразования высококипящих, гидролитически и термически малоустойчивых в условиях прямого калориметрического эксперимента ациклических производных дитиофосфорных кислот общей формулы $(RO)_2P(S)SR'$: методом реакционной калориметрии изучена термохимия процесса присоединения ряда циклических и ациклических дитиофосфорных кислот к диэтиловому эфиру малеиновой кислоты и 4-метилентетрагидропирану в растворе газовой фазы и определены энтальпии образования продуктов обеих реакций; на основании полученных величин теплотемпостей алдуктов осуществлен пересчет найденных энтальпий образования на стандартные условия.

важных для прогнозирования технологических процессов получения дитиофосфатов с практически полезными свойствами.

- Проанализированы значения энтальпий образования около 50 производных фосфоновой кислоты, содержащих фенильные, amino- и гидроксигруппы в α -отношении к атому фосфора; создан набор инкрементов (вкладов) для расчета энтальпий образования в газовой фазе производных фосфористой и фосфоновой кислот; установлено соответствие между расчетными и экспериментальными значениями этих энергетических термов для указанных классов соединений; показано, что вклад в энтальпию парообразования группы $=O_2P(O)C$ является общим для всех подобных типов производных (26.8 кДж/моль).

- На основании всех полученных и рассчитанных данных по $\Delta H_{пар}$ и $\Delta H^{\circ}_{обр}$ органических производных P(III) (в сравнительном плане соединений As, Sb, Bi) рассчитаны соответствующие групповые вклады в указанные термохимические величины для следующих групп: $-NH_2$, $>NH$, атома Э у R_3E , где Э = P, As, Sb, Bi; (C)-PF₂, (C)-PCl₂, (C)-PBr₂, (C)₂-PCl, (O)₂(_{лигн})-PCl, P-(O)₂(_{лигн})(O).

Практическая значимость работы определяется тем, что данные, полученные в результате расчетов и в ходе термохимического изучения растворения и реакций производных трехкоординированного фосфора и мышьяка, не только пополняют банк термохимических данных, но и могут быть использованы как справочные величины при расчете тепловых эффектов реакций с атомами P(III) и As(III). Набор вкладов (инкрементов) для расчета энтальпии парообразования и образования может быть использован как в теоретическом, так и в технологическом аспектах.

Достоверность полученных результатов обеспечена широким применением инструментальных методов; в первую очередь - это калориметрия растворения, комплексообразования и реакций (использовался надежно сконструированный по известной в литературе схеме калориметр Арнетта и серийный дифференциальный калориметр ДАК-1-1 - тип Кальве).

ИК-спектральные исследования были проведены в Казанском государственном университете кандидатом химических наук Э.Г. Ярковой на приборе "Specord 40" в интервале 400-3600 см⁻¹ в тонком слое и растворах; все расчеты регрессионного и квантово-химического анализа выполнены на ЭВМ PC Pentium 133.

Большинство используемых для экспериментов веществ были синтезированы нами, а некоторые продукты предоставлены сотрудниками (у некоторых из них автор являлся научным консультантом) Казанского государственного университета (кандидатами наук А.В.Мироновым, А.А.Собановым, И.И.Стойковым, В.В.Брусско, М.Д.Фикре), сотрудником Казанского государственного технологического университета кандидатом наук В.А.Валиуллиной, сотрудниками Института органической химии КНЦ РАН кандидатами химических наук Л.М.Пилюшкиной, Т.Б.Макеевой, Л.Р.Хазиевой, И.С.Низамовым, Е.Ю.Ситниковой. Степень очистки всех соединений соответствовала известным литературным данным и составляла не менее 98-99 % (химический, ЯМР-, ИК-спектральный и хроматографический анализ).

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались и обсуждались на конференциях по калориметрии, термическому анализу и химии фосфора (Zakopane-Poland 1994,1997; Jerusalem-Israel, 1995; Osaka-Japan, 1996; Chemistry of organophosphorus compounds - Kazan, 1996; Ascona-Switzerland, 1997; Turin-Italy, 1998; Zincinnati-USA, 1998; на VII Международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах, Ivanovo-Russia, 1998); на отчетных итоговых конференциях Института органической химии КНЦ РАН-1998-2001; на итоговых научных конференциях Казанской государственной архитектурно-строительной академии 1995- 2001 г.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения и 6 глав: *первая* из них - литературная, в которой собраны все имеющиеся к настоящему времени термохимические данные по органическим производным Р, As и их аналогов. *Вторая глава* содержит описание термохимических, спектральных данных и примеры расчетов термохимических параметров.

Главы 4-6 составляют описание собственных термохимических и расчетных исследований.

Работу заключают выводы и список цитируемой литературы (211 наименований).

Обсуждению результатов в 4-6 главах предшествуют краткие литературные введения.

Работа изложена на 228 страницах машинописного текста, включает 27 рисунков, 56 таблиц.

(Все основные идеи и выводы, сделанные по работе, принадлежат автору).

Считаю необходимым дать пояснение, что нумерация в автореферате многих соединений соответствует нумерации тексту диссертации (в самой диссертации нумерация реально используемых соединений дана раздельно по каждой главе в целях удобства чтения); многие соединения приведены без нумерации также в целях удобства восприятия содержания.

Считаю своей обязанностью выразить особую благодарность академику А.И. Коновалову и профессору В.В. Овчинникову за внимание, поддержку и научные консультации по данной работе.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Термохимия органических производных трехкоординированного фосфора и мышьяка со связями Р-Н и As-H

(Глава 3)

Энтальпия парообразования фосфинов, арсинов и их аналогов по подгруппе

Энтальпия парообразования является важнейшей количественной характеристикой вещества. Без теплоты испарения невозможно охарактеризовать процесс перехода вещества из конденсированного состояния в газовую фазу и раствор. Экспериментальное определение этого параметра для многих фосфинов и арсинов представляет собой важную, но практически трудноосуществимую задачу. Поэтому мы предприняли расчет энтальпии парообразования алкил-, алкил(арил)фосфинов, галонидфосфинов (где Hal = F, Cl, Br), используя несколько полумпирических зависимостей:

1. *уравнение Трутона*

$$\Delta H_{\text{пар}} = [0.00736 T_b + 1.056] \cdot 22 \quad (1)$$

где 22 - константа Трутона, характерная для многих соединений трехкоординированного фосфора и мышьяка;

2. *уравнение Вадсо*

$$\Delta H_{\text{пар}} = 0.172 T_b + 20.9 \quad (T_b \text{ в обоих уравнениях - это } T \text{ кип.}); \quad (2)$$

3. Корреляционная зависимость $\Delta H_{\text{пар}} \sim {}^1\chi'$

$$\Delta H_{\text{пар}} = 4.26 + 9.37 {}^1\chi' + 0.87 \mu^2 \quad (3)$$

где ${}^1\chi'$ - сольватационный индекс первого порядка,
 μ - дипольный момент исследуемого соединения

$${}^1\chi' = 0.25 \sum_i^n Z_i Z_j / (\delta_i \delta_j)^{1/2} \quad (4)$$

где $\delta_i \delta_j$ - величины связности вершин, образующих данный подграф n ; $Z_i Z_j$ - коэффициенты, характеризующие размеры атома.

Из некоторых представленных данных видно (таблица 1), что значения $\Delta H_{\text{пар}}$, рассчитанные по указанным уравнениям, находятся в хорошем соответствии между собой и имеющимися отдельными экспериментальными данными, что свидетельствует об определенной надежности полученных значений энтальпии парообразования. Важным обстоятельством проведенной работы является то, что рассчитанные значения $\Delta H_{\text{пар}}$ для алкилфосфинов (86 значений) и алкил(арил)фосфинов (7 значений) находятся в хороших корреляционных зависимостях от величин их молярных рефракций MR_D , аналогично зависимости, отмеченной ранее и для простых алканов. Обобщенное уравнение имеет вид:

$$\Delta H_{\text{пар}}(\text{фосфины}) = a + b MR_D(\text{фосфины}) \quad (5)$$

Более того, средние значения $\Delta H_{\text{пар}}$ фосфинов хорошо коррелируют с экспериментальными значениями энтальпии испарения и сублимации изоструктурных соединений - первичных, вторичных, третичных аминов соответственно и алканов соответствующего строения RCH_3 , R_2CH_2 , R_3CH :

$$\Delta H_{\text{пар}}(\text{фосфины}) = a + b \Delta H_{\text{пар}}(\text{амины, алканы}) \quad (6)$$



Из полученных величин $\Delta H_{\text{пар}}$ были рассчитаны вклады (инкременты) групп $-PH_2$, $>PH$, атома фосфора у R_3P в энтальпию парообразования первичных, вторичных, третичных алкилфосфинов по аддитивной схеме:

$$\Delta H_{\text{пар}} = \sum_{i=1}^n n_i X_i \quad (7)$$

где n - число различных групп (фрагментов) в молекуле, n_i - число фрагментов i -того вида в молекуле, X_i - вклад (инкремент) i -того фрагмента.

Интересно было бы рассмотреть сопоставление вкладов в ряду аналогов по V группе элементов Периодической системы $-\Delta H_x$, $>\Delta H$, R_3X , где $X = N, P, As, Sb, Bi$. Аналогичные параметры в литературе представлены только для соединений азота, поэтому мы решили распространить представленную процедуру расчета $\Delta H_{\text{пар}}$ на арсины, стибины и висмутины.

Таблица 1. Термодинамические характеристики (кДж/моль) для алкилфосфинов, арсинов, висмутинов и стиббинов

№	соединение	T_b , °C	MR_D	μ_D	$^1\chi$	$\Delta H_{пар}$					
						эксп.	ур.1	ур.2	ур.3	ур.7	среднее
Первичные фосфины											
3	MePH ₂	-17.1	17.7	1.10	1.500	22.2	20.5	18.0	19.4		20.0±1.8
4	EtPH ₂	25.0	22.3	1.22	1.768		27.3	25.2	22.1		24.9±2.6
7	BuPH ₂	87.8	31.3	1.36	2.768		37.5	36.0	31.8		35.0±2.9
10	tBuPH ₂	54	25.5	0.96	2.250		32.0	30.2	26.2		29.5±3.0
Вторичные фосфины											
25	Me ₂ PH	21.1	21.5	1.23	2.121	26.2	26.7	24.5	25.5		25.7±0.9
26	Me(Et)PH	54.5	26.2	1.28	2.518	31.0	32.1	30.3	29.3		30.7±1.2
27	Me(Pr)PH	78.2	30.8	1.12	3.018	35.2	36.0	34.3	33.6		34.8±1.0
48	 PH	36.5	19.3	1.12	2.000	29.2	29.2	27.2	24.1		27.7±2.2
49	 PH	105.4	28.6	1.22	3.000	37.8	40.4	39.0	33.7		37.7±2.8
Третичные фосфины											
56	Me ₃ P	38.4	26.3	1.19	2.598	29.0	29.5	27.5	28.0		28.5±0.9
58	Me ₂ EtP	71.2	28.7	1.31	3.052	32.8	34.8	33.1	34.4		33.8±1.0
62	Et ₂ PrP	146-149	44.8	1.14	4.458		47.1	46.1	47.2		46.8±0.6
73	tBu ₂ MeP	170-172	44.4	1.11	4.732				49.7	48.6	49.1±0.8
91	Me ₂ PhP	192	45.8	1.31	5.049	43.4			53.1	57.2	55.2±2.9

92	Et ₂ PhP	221.9	55.0	1.40	5.955	52.1			66.7	61.6	64.2±3.6
Арсинны											
98	MeAsH ₂	2.3	19.5	1.10	2.000	22.6	23.6	23.1	24.1		23.4±0.6
99	EtAsH ₂	38.1	24.1	1.22	2.121		29.4	27.5	25.4		27.4±2.00
107	Me ₂ AsH	36-37	24.4	1.23	2.828	27.6	29.8	27.8	32.1		29.3±2.1
116	<i>t</i> Bu ₂ AsH		42.4	1.06	4.414				46.6	50.0	48.3±2.4
131	<i>i</i> Bu ₂ (Et)As		57.9	1.0	6.282	66.5			64.0		65.3±1.8
143	Et ₂ PhAs	238.7	57.7	1.32	6.530	69.0			67.0	72.9	69.6±3.0
165	Ph ₂ EtAs			1.47	8.490	86.3			85.7	98.3	90.1±7.1
Стибины											
169	MeSbH ₂	41			2.500	27.4	29.9	28.0	28.0		
170	Me ₂ SbH	60.7			3.536	30.8	33.1	31.3	37.7		
Висмутины											
173	MeBiH ₂	72			3.000	29.9	34.9	33.3	32.7		
174	Me ₂ BiH	103			4.243	32.7	38.6	39.9	44.4		
Диалкилдифосфины и диалкилгалоидфосфины											
181	MePF ₂	-28.0	16.5	2.06	1.500	23.4	18.9	16.3	22.0		21.4±2.3
182	EtPF ₂	6-7	21.2	2.06	1.768		24.2	21.9	24.5		23.5±1.4
184	MePCl ₂	80-82	26.1	2.3	3.464	35.6	35.3	33.8	41.3		36.5±3.3
185	EtPCl ₂	113-114	30.2	2.31	3.918	34.9	41.5	40.3	45.6		42.1±2.4
						41.1					
190	<i>t</i> -BuPCl ₂	145-150	35.5	2.3	4.571		47.1	46.3	51.3		48.2±2.7
193	<i>c</i> -HexPCl ₂	219	45.9	2.3	5.915				64.3	62.3	63.3±1.4
199	EtPBr ₂	161	36.1	2.27	4.784		49.3	48.6	53.6		50.5±2.7
200	Me ₂ PCl	72-75	25.4	2.5	3.013	33.0	35.1	33.5	38.1		34.9±2.3
201	Et ₂ PCl	131-132	35.8	2.53	3.938		44.5	43.5	46.7		44.9±1.6

Было обчислено более 600 экспериментальных цифр и приведено среднее значение энтальпии парообразования со стандартным отклонением для более чем 200 органических соединений Р(III), As(III), Sb(III), Bi(III) (Табл.1 ; приведена часть полученных данных).

Таблица 2. Значения групповых вкладов (кДж/моль) в энтальпию парообразования соединений $R_n\text{ЭH}_{3-n}$ (1+3)

Э	атомный радиус $r_a, \text{\AA}^a$	ΣO^a	Групповые вклады		
			-ЭН ₂	>ЭН	Э(R) ₃
N	0.92	3.07	17.0±0.5 ^a	11.3±1.0 ^a	4.2±1.1 ^a
P	1.2	2.06	13.7±1.4	12.8±0.4	8.8±0.7
As	1.3	2.0	16.6±0.5	16.5±0.4	14.2±2.2
Sb	1.5	1.82	21.0 ^б	18.1 ^б	11.2±1.6 ^в
Bi	1.7	1.67	23.5 ^б	20.0 ^б	15.6±4.2 ^в

^a литературные данные; ^б рассчитано по одному значению; ^в рассчитано по двум значениям.

При анализе групповых вкладов в $\Delta H_{\text{пар}}$ элементов пятой группы Периодической системы (таблица 2) можно отметить несколько особенностей, которые могут быть характерны и для вкладов в энтальпию парообразования производных элементов других периодов (групп).

- Наблюдается общая тенденция возрастания величины вклада в парообразование при переходе вниз по подгруппе, хотя инкремент для фрагмента -NH₂ представляет собой заметное исключение, может быть в силу существенно меньшего атомного радиуса и высокой электроотрицательности, что в определенной степени увеличивает межмолекулярные взаимодействия в первичных аминах за счет водородных связей;

- наблюдается малое различие между величинами вкладов групп в $\Delta H_{\text{пар}}$ для первичных, вторичных фосфинов, арсинов, стибинов и висмутинов в пределах ошибок расчета;

- вклады в третичные гетероатомные соединения заметно ниже по величине и более дифференцированы, чем для гидридов. По-видимому, это может быть обусловлено "стерическим расталкиванием" присоединенных к гетероатому алкильных или арильных фрагментов. При этом не исключается, что подмеченные нами "особенности" вкладов в парообразование могут (т.е. стерическое влияние и электроотрицательность, которая, ко всему прочему может изменить свое значение по сравнению с отдельно взятым атомом) иметь как симбатное, так и антибатное взаимовлияние.

Энтальпия образования алкилфосфинов

Согласно литературным данным, энтальпия образования соединений Р(III) экспериментально определена только для двух соединений - триметил- и трифенилфосфина; Р-Н-гомологи "требуют", по-видимому, иных, в том числе и расчетных, подходов. Наиболее приемлемым, на наш взгляд, является метод молекулярной механики, как более простой, доступный в практическом отношении, хотя и направленный на обчет геометрических параметров. Используя этот подход, мы рассчитали теплоты образования первичных,

вторичных, третичных фосфинов (таблица 3); для конденсированной фазы теплоты образования алкилфосфинов были вычислены по уравнению (8):

$$\Delta H^{\circ} \text{обр}(г) = \Delta H^{\circ} \text{обр}(\text{тв. или ж.}) + \Delta H_{\text{пар}} \quad (8)$$

Таблица 3. Энтальпия образования фосфинов RPH_2 , $RR'PH$ в газовой и конденсированной фазах (ММХ), кДж/моль

№	R	-ΔH°обр		№	RR'	-ΔH°обр	
		жидк.	газ			жидк.	Газ
Первичные фосфины RPH ₂				Вторичные фосфины RR'PH			
3	Me	52.2	32.2	26	MeEt	111.9	81.2
4	Et	77.1	52.2	27	MePr	143.4	108.6
5	Pr	103.5	73.9	30	Me(<i>i</i> -Pr)	148.5	114.3
6	<i>i</i> -Pr	110.9	83.5	31	Et ₂	139.9	104.6
7	Bu	129.1	94.1	32	Pr ₂	190.0	146.4
8	<i>i</i> -Bu	136.0	102.5	33	<i>i</i> -Pr ₂	204.6	163.8

Полученные нами данные позволили дополнить, к уже имеющимся в литературе, набор групповых вкладов в величины энтальпии образования указанных классов соединений - замещенных фосфинов; (см. ниже обобщенные таблицы 7 и 18). Эти данные позволяют теоретически оценивать теплоты присоединения указанных ФОС к субстратам, содержащим такие кратные связи как C=C, C≡C, C=O, описанным в монографии А.Н.Пудовика, И.В.Коноваловой, Э.А.Ишмаевой "Реакции и методы органических соединений", Т.19, 1968 г.

Энтальпии пареообразования и энтальпии сольватации мышьякорганических соединений

(Глава 4)

Энтальпии пареообразования определялись методом, разработанным и опробованным нами на производных Р(III), в основе которого лежит экспериментально обнаруженная зависимость энтальпии пареообразования соединений от их молярной рефракции и теплоты растворения в гексане (метод Соломонова-Коновалова). С использованием этого подхода нами рассчитаны энтальпии пареообразования ряда триалкил-, циклоарилалкиларсинов и триалкиларсенитов; далее с учетом значений энтальпий растворения в тетрахлорметане, *n*-силлоле, пиридине и нитробензоле были рассчитаны значения энтальпий сольватации этих соединений (данные представлены в таблицах 4 и 5).

Полученные нами данные для энтальпий пареообразования триэтилларсенита, трипропилларсенита, трифенилларсина заметно выше литературных значений, найденных методом давления пара над жидкостью (для соединений с такой большой молекулярной массой и низкой летучестью паров возможны большие погрешности). Разница между величинами энтальпий пареообразования $(EtO)_3As$ и $(PrO)_3As$ составляет всего лишь 3.5 кДж/моль; согласно же нашим измерениям - 14.9 кДж/моль. Тем не менее, следует отметить неплохое соответствие между имеющимися в литературе значениями энтальпий растворения для трифенилларсина в метаноле (23.2 ± 0.3 кДж/моль) и ацетонитриле 26.4 ± 0.2 кДж/моль) и найденной нами величиной энтальпии растворения в гексане (27.4 ± 0.6 кДж/моль), в то время как значения энтальпий пареообразования для этого кристаллического соединения сильно различаются.

Оказалось, что найденные значения энтальпий неспецифической сольватации МОС в тетрахлорметане, *л*-ксилоле, пиридине и нитробензоле находятся в хороших линейных соотношениях с их молярной рефракцией (уравнения (9-12):

$$-\Delta H_{\text{сольв.}}^{\text{CCl}_4} = (10.4 \pm 5.2) + (1.06 \pm 0.07) MR_D \quad \text{кДж/моль} \quad (9)$$

$$r = 0.980, S_o = 3.30, n = 12$$

$$-\Delta H_{\text{сольв.}}^{\text{л-ксилол}} = (10.5 \pm 7.2) + (1.03 \pm 0.09) MR_D \quad \text{кДж/моль} \quad (10)$$

$$r = 0.981, S_o = 2.35, n = 7$$

$$-\Delta H_{\text{сольв.}}^{\text{Py}} = (15.3 \pm 7.4) + (0.96 \pm 0.09) MR_D \quad \text{кДж/моль} \quad (11)$$

$$r = 0.979, S_o = 2.40, n = 7$$

$$-\Delta H_{\text{сольв.}}^{\text{PhNO}_2} = (21.1 \pm 4.5) + (0.88 \pm 0.05) MR_D \quad \text{кДж/моль} \quad (12)$$

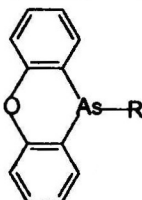
$$r = 0.996, S_o = 1.20, n = 4$$

Параметры этих уравнений находятся в близком соответствии с коэффициентами известных в литературе уравнений, описывающих энтальпии сольватации производных трехкоординированного фосфора (табл. 6).

Таблица 4. Энтальпии растворения, парообразования и сольватации в гексане и тетрахлорметане (кДж/моль)

Соединение	$\Delta H_{\text{раств.}}$		MR, см ³	$\Delta H_{\text{пар}}$	$-\Delta H_{\text{сольв.}}$	
	C ₆ H ₁₄	CCl ₄			C ₆ H ₁₄	CCl ₄
Ациклические соединения						
i-Bu ₂ AsEt	1.2	-2.7	61.3	66.6	65.4	69.3
i-Am ₃ As	2.6	-4.3	84.3	90.6	88.0	94.9
Et ₂ AsPh	4.0	-5.2	57.7	69.0	65.0	74.2
Ph ₂ AsEt	5.8	-0.3	72.5	86.3	80.5	86.6
Ph ₃ As	27.4		87.4	123.6 ^a	96.2	
(EtO) ₃ As	5.4	0.9	47.7	59.9 ^b	54.5	58.9
(PrO) ₃ As	5.7	1.9	61.6	74.8 ^a	69.1	72.9
(BuO) ₃ As	6.6	2.6	75.4	89.8	83.6	87.2
(i-BuO) ₃ As	8.0	3.0	75.4	86.5	78.5	83.5

Циклические соединения



R = Me	6.4	-2.1	67.4	81.6	75.2	83.9
R = Bu	5.9	-4.1	81.2	95.6	89.7	100.2
R = Hex	6.9	-2.5	90.4	106.2	99.3	108.7
R = Oct	3.9	-2.7	99.7	113.0	109.1	115.4

а, б, в Лит. данные: $\Delta H_{\text{всп}} = 98 \pm 8.4, 49.2 \pm 4.2, 52.7 \pm 8.4$ кДж/моль, соответственно.

Таблица 5. Энтальпии растворения и сольватации в *n*-ксилоле, нитробензоле (PhNO_2) и пиридине (Py) (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta H_{\text{раств.}}$			$-\Delta H_{\text{сольв}}$		
	<i>n</i> -ксилол	PhNO_2	Py	<i>n</i> -ксилол	PhNO_2	Py
Ациклические соединения						
<i>i</i> -Bu ₂ AsEt	0.1		0.1	66.5		66.5
<i>i</i> -Am ₃ As	0.3		2.2	90.3		88.4
Ph ₂ AsEt	0.1		0.1	86.2		86.2
Циклические соединения						
R = Me	0.1	0.8	0.4	81.5	79.8	81.2
R = Bu	0.1	4.2	1.5	95.5	91.4	94.1
R = Hex	0.2	4.3	1.8	106.0	101.9	104.4
R = Oct	0.2	4.4	2.6	112.8	108.6	110.4

Циклические соединения

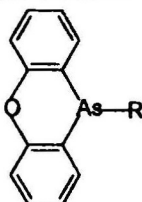


Таблица 6. Характеристики уравнений $-\Delta H_{\text{сольв}} = a_s + b_s MR_D$ для соединений трехкоординированного фосфора и мышьяка (кДж/моль)

Растворитель	P(III)		As(III)	
	a_s	b_s	a_s	b_s
CCl_4	9.1	1.08	10.4	1.06
<i>n</i> -ксилол	6.1	1.13	10.5	1.03
пиридин	12.7	0.96	15.3	0.96
PhNO_2	-	-	21.1	0.88

Это свидетельствует о том, что энтальпии неспецифической сольватации органических соединений, ФОС и МОС в приведенных растворителях не только качественно, но и количественно подобны и преимущественно определяются объемом растворяемых соединений, в качестве меры которой может служить молярная рефракция.

Используя параметры a_3 и b_3 для тетрахлорметана и *n*-ксилола, представленные в таблице 6, можно получить зависимости (13 и 14),

$$\Delta H_{\text{пар}} = \Delta H^{\text{n-ксилол}}_p + 10.5 \pm 1.03 \cdot MR_D, \quad \text{кДж/моль, (13)}$$

$$\Delta H_{\text{пар}} = \Delta H^{\text{CCl}_4}_p + 10.4 \pm 1.06 \cdot MR_D, \quad \text{кДж/моль, (14)}$$

которые позволяют по теплотам растворения МОС As(III) в указанных растворителях определять величины энтальпий парообразования, которые по сравнению с "гексановым" методом имеют некоторое преимущество, поскольку многие из кристаллических производных МОС плохо растворимы в алканах. [Погрешность определения энтальпии парообразования по этим уравнениям складывается из ошибки экспериментально определяемого значения энтальпии растворения (для жидких $\pm 0.1-0.6$, для кристаллов $\pm 0.5-2.0$ кДж/моль) и величин стандартного отклонения S_0 и составляет $\pm 2.5-4.5$ кДж/моль в зависимости от агрегатного состояния растворяемого соединения, что, в общем случае, соизмеримо с ошибками определения этого энергетического термина другими экспериментальными методами, и сравнимы с неопределенностями других методов, таких как уравнение с использованием константы Трутона и $T_{\text{кип}}$, уравнение Клаузиуса-Клапейрона, прямое калориметрирование и др.].

Расчет инкрементов в энтальпии парообразования

труднополучаемых фосфор(III)- и мышьяк(III)органических соединений

Методы расчета энтальпий парообразования органических веществ основаны на использовании накопленных экспериментальных данных для различных классов соединений (т.е. являются эмпирическими). Имея необходимый объем информации по значениям энтальпий парообразования, можно приближенно оценивать значения теплот испарения веществ, данные для которых отсутствуют и получение их связано с большими трудностями. В уравнении (7) была отмечена возможность расчета значения $\Delta H_{\text{пар}}$ таким образом, что значение этой физико-химической характеристики Y_i может быть представлено в виде суммы парциальных вкладов X_i , приходящихся на отдельные фрагменты. Поэтому для расчета инкрементов мышьяксодержащих частей молекул (таблица 7) были привлечены расчетные данные по групповым вкладам углерода, кислорода и водорода, приведенные в монографии Лебедева и Мирошниненко.

Таблица 7. Значения инкрементов для расчета энтальпий испарения соединений трехвалентного фосфора и мышьяка ЭОС (кДж/моль)

Класс ЭОС	Тип группы	Значение инкремента X_i
R_3As	As-(Cl)	18.9 ± 0.9
R_3P^a	P-(C)	9.2 ± 0.5
R_nAsAr	As-(C)(C $_{\beta}$)	14.5 ± 1.3
R_nPAr	P-(C)(C $_{\beta}$)	нет данных
Ar_3As	As-(C $_{\beta}$)	33.1 ± 4.2
Ar_3P^a	P-(C $_{\beta}$)	25.9 ± 4.2
$(RO)_3As$	As-(O)	7.0 ± 2.6
$(RO)_3P$	P-(O)	-1.4 ± 2.5
$ROAsCl_2^a$	As-(O)(Cl) $_2$	29.0 ± 1.0
$(RO)_2AsCl^a$	As-(O) $_2$ (Cl)	29.0 ± 1.0
$ROPCl_2^a$	P-(O)(Cl) $_2$	22.2 ± 0.7
$(RO)_2PCl^a$	P-(O) $_2$ (Cl)	17.9 ± 0.8

^a Данные, по которым рассчитаны $\Delta H_{пар}$ для этого типа молекул, будут приведены в следующей главе.

Таким образом был получен набор инкрементов, описывающих As-части молекул и позволяющий с приемлемой точностью и простотой рассчитывать энтальпии испарения МОС - пяти основных классов соединений: триалкиларсинов R_3As , алкилариларсинов $RAsAr_2$, триариларсинов Ar_3As , дихлор- $ROAsCl_2$, монохлорарсенидов $(RO)_2AsCl$ и аналогичных фосфорсодержащих соединений (таблица 7).

Во всех типах пар соединений As - Р значение вклада мышьяковой группы в брутто-величину энтальпии парообразования выше на 8-10 кДж/моль, чем фосфорного аналога. Так, мы оценили значение теплоты парообразования для триметиларсенида (49.6 кДж/моль), которое достаточно хорошо соответствует величине, известной в литературе (42.3 кДж/моль). Среднеарифметическое отклонение рассчитанных значений энтальпий парообразования от экспериментальных составляет около 1.8 кДж/моль.

Дихлорангидриды фосфористых и арсинистых кислот ациклического строения RO_2ECl_2

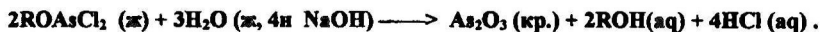
(Глава 5)

Хлорангидриды кислот трехкоординированного атома фосфора и мышьяка $(RO)_2ECl_2$ являются одним из наиболее реакционноспособных классов соединений элементов V группы. Однако термохимия образования соединений указанного типа, за исключением нескольких, аналогичных веществ, отмеченных в монографии J.D.Cox и G.Pilcher 30-летней давности, практически не изучена.

Алкилдихлорфосфиты ROPCl_2 представляют собой наиболее простые производные Р(III). Нами определены энтальпии их парообразования методом Соломонова-Коновалова (растворения в гексане) и образования путем гидролиза при 298 К и давлении 1 атм.



В процессе же гидролиза производных As(III) наблюдается быстрое образование оксида мышьяка As_2O_3 , который затем чрезвычайно медленно растворяется в воде, что приводит к существенным погрешностям. Поэтому, руководствуясь данными уже известных в литературе работ, мы осуществили гидролиз алкилдихлорарсенитов в 4 н водном растворе NaOH в тех же стандартных условиях :



С учетом известных в литературе энтальпий образования спиртов, соляной кислоты и оксида мышьяка по закону Гесса были вычислены неизвестные ранее энтальпии образования алкилдихлорарсенитов (таблица 8); в этой таблице также представлены соответствующие величины для алкилдихлорфосфитов.

Таблица 8. Термодинамические характеристики (кДж/моль) для алкилдихлорарсенитов и алкилдихлорфосфитов RO_2Cl_2 ,

R	Э	$\Delta H_{\text{рас. тв. гексан}}$	$-\Delta H_{\text{гидр}} (\text{H}_2\text{O или 4н NaOH})$	$\Delta H_{\text{пар}}$	$-\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$	
					жидк.	Газ
Me	As		-	43.2 ^a	534.6	490.8 ± 8.1 ^б
Me	P	4.7	218.0	37.3	455.5	418.2 ± 7.1
Et	As	5.2	218.8	47.1	558.7	511.6 ± 9.8
Et	P	2.4	219.6	40.4	501.5	461.1 ± 2.1
Pr	As	6.8	215.1	52.2	574.0	521.8 ± 10.5
Pr	P	2.7	208.4	45.2	532.7	487.5 ± 7.0
Bu	As	4.1	223.8	55.7	590.8	535.1 ± 12.0
Bu	P	1.3	207.9	48.9	556.6	507.7 ± 10.6
Ph	As		-	66.7 ^a	499.0	431.7 ± 8.1 ^б
Ph	P	4.1	212.5	57.4	367.2	309.8 ± 8.3

^a Рассчитано с учетом инкремента $\text{As}-(\text{O})(\text{Cl})_2$ в табл. 3.5; ^б вычисленно по ур-нию (15).

Следует добавить, что существуют определенные линейные зависимости не только между величинами $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ фосфор- и мышьяксодержащих аналогов, но и алкилдихлорарсенитов и α -дихлорэфиров ROCHCl_2 (уравнения 15, 16), рассчитанных нами методом молекулярной механики; несмотря на заметную погрешность определения $\Delta H^\circ_{\text{обр.}}$ (1.5-2.5%), эти результаты могут свидетельствовать об определенной достоверности их получения:

$$\Delta H^\circ_{\text{обр.}} (\text{ROAsCl}_2) = (-272 \pm 11) + (0.52 \pm 0.12) \Delta H^\circ_{\text{обр.}} (\text{ROPCl}_2) \\ r = 0.984, S_o = 8.03, n = 3$$

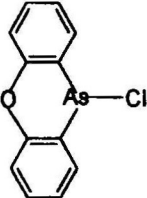
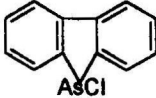
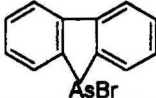
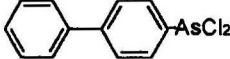
(15)

$$\Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{ROAsCl}_2) = (-362 \pm 9) + (0.57 \pm 0.09) \Delta H_{\text{обр.}}^{\circ}(\text{ROCHCl}_2) \quad (16)$$

$$r = 0.997, \text{ So} = 7.65, n = 3$$

Высокоплавкие ароматические гетероциклические галогениды трехкоординированного атома мышьяка, синтезированные на основе дифенилоксида или дифенила, плохо растворимы или совсем не растворимы в гексане и тетрахлорметане; в силу этих причин энтальпии парообразования для них нами были определены путем их растворения в *n*-ксилоле и рассчитаны по уравнению (13) (таблица 9).

Таблица 9. Экспериментальные значения энтальпий растворения в *n*-ксилоле и парообразования (кДж/моль) ароматических циклогалогидарсинов

Соединение	ΔH_r (<i>n</i> -ксилол)	$\Delta H_{\text{пар}}$
	10.7	90.8
	7.3	85.8
	9.5	90.7
	9.7	95.4

Термохимия парообразования и образования 2-хлор-1,3,2-диоксагетеро(P,As)цикланов

В предыдущем разделе нами были охарактеризованы термохимические данные для дихлорфосфитов и дихлорарсенидов ациклического характера. Казалось интересным изучить термохимию пяти- и шестичленных циклических аналогов, имеющих в своем составе только одну связь P-Cl. В качестве таких объектов исследования могут служить 2-хлор-1,3,2-диоксафосфа- и арсацикланы. Стратегия исследования является аналогичной вышепредставленной - калориметрия гидролиза, определение и расчет энтальпий образования и энергий связей.



(Энтальпии образования треххлористого фосфора, фосфористой кислоты, спиртов, гликолей, а также энтальпии растворения спиртов и некоторых гликолей в воде взяты из литературы). Все термохимические характеристики хлорфосфациклянов приведены в таблице 10.

Таблица 10. Термохимические характеристики (кДж/мол) 2-хлор-1,3,2-диоксафосфациклянов $(RO)_2PCl$

R	$\Delta H_{\text{пар}}^a$	- $\Delta H_{\text{гидр}}$	- $\Delta H_{\text{обр.}}$	
			ж., тв.	Газ
CH_2CH_2	40.5	124.4	598.3	557.8 ± 4.2
$o-C_6H_4$	52.3	128.9	479.2 ^б	431.0 ± 5.0 (среднее)
CH_2CHMe	41.4	126.6	630.2	588.8 ± 5.4
$MeCHCHMe$	44.9	132.6	684.9	640.0 ± 6.7
Me_2C-CMe_2	48.0	140.6	743.1	695.1 ± 8.4
$(CH_2)_3$	44.5	78.6	655.6	611.1 ± 7.5
$(CH_2)_2CHMe$	47.1	78.2	693.7	646.6 ± 8.4
$CH_2C(Me)_2CH_2$	47.0	89.3	713.4	666.4 ± 10.0
Et, Et	48.5	48.5	683.2 ^в	634.7 ± 8.4

Примечание ^а Литературные данные; ^б рассчитано по данным реакции $PCl_3 + o-C_6H_5(OH)_2$; ^в рассчитано по данным реакции $PCl_3 + (EtO)_2CHMe$.

Из данных таблицы 10 видно, что полученные обоими путями (гидролиз и ацетализация треххлористого фосфора) энтальпии образования 4,5-бензо-2-хлор-1,3,2-доксафосфолана (второе соединение в первом столбце) различаются в пределах погрешности (в среднем на ±1.7 %), сравнимой с энтальпией образования многих других элементоорганических соединений.

Изучение термохимических характеристик 2-хлор-1,3,2-диоксаарсациклянов было проведено нами также как и для дихлорангидридов мышьяковистой кислоты $ROAsCl_2$: калориметрия гидролиза в 4н щелочи, определение энтальпий парообразования, образования в конденсированном состоянии и газовой фазе (таблица 11):

Таблица 11. Термохимические характеристики (кДж/моль) 2-хлор-1,3,2-диоксаарсациклянов $(RO)_2AsCl$

R	$\Delta H_{\text{пар}}$	- $\Delta H_{\text{гидр.}}$ (4 н NaOH)	- $\Delta H_{\text{обр.}}$	
			ж., тв.	Газ
CH_2CH_2	60.4	115.8	557.4	497.0 ± 8.0
CH_2CHMe	59.8	112.7	588.7	528.9 ± 7.3
$MeCHCHMe$	61.0	118.8	642.0	581.0 ± 7.6
Me_2CCMe_2	97.3	105.4	738.5	630.6 ± 12.1
$o-C_6H_4$	125.8	158.1	457.2	331.4 ± 10.0
$(CH_2)_3$	51.6	117.9	565.4	503.4 ± 8.3
$(CH_2)_2CHMe$	59.4	118.0	602.6	543.4 ± 7.4

Оказалось, что значения энтальпий образования в газовой фазе 2-хлор-1,3,2-диоксафосацикланов и 2-хлор-1,3,2-диоксаарсацикланов хорошо коррелируют друг с другом (уравнение 17):

$$\Delta H^{\circ}_{обр.} (RO)_2 PCI = (-141 \pm 49) + (0.88 \pm 0.09) \Delta H^{\circ}_{обр.} (RO)_2 AsCl \quad (17)$$

$$r = 0.972, S_o = 21.8, n = 7.$$

Кроме приведенной выше корреляции, существует еще один способ оценки энтальпий образования элементоорганических соединений - это отмеченный ранее расчет по аддитивной схеме Бенсона (сумма групповых вкладов в $\Delta H^{\circ}_{обр.}$). Основываясь на полученных данных по энтальпиям образования МОС, а также по имеющимся литературным данным для ФОС, мы рассчитали групповые вклады в $\Delta H^{\circ}_{обр.}(газ)$ некоторых групп (таблица 12). Эти инкременты позволяют не только оценить отсутствующие энергетические параметры, но и в некоторых случаях предсказать протекание реакций.

Необходимо отметить, что некоторые из изученных в работе соединений имеют по два или три геометрических изомера, однако произведенная методом молекулярной механики оценка различий в $\Delta H^{\circ}_{обр.}(газ)$ для аналогичных изомерных систем, например для 2,4,5-триметил-2-фосфолаана, составляет различие между ними не более 5-10 кДж/моль, что зачастую сравнимо с погрешностями получаемых нами экспериментальных данных; это, на наш взгляд, не требует дополнительных трудоемких экспериментов по разделению геометрических изомеров.

Таблица 12. Вычисленные групповые вклады в $\Delta H^{\circ}_{обр.}(газ)$ производных P(III) и As(III) (кДж/моль)

Тип группы	X _i
Cl ₂ P- (для ациклических соединений)	-290.0 ± 1.8
CIP< (для пятичленных циклических соединений)	-321.3 ± 1.1
Cl ₂ As- (для ациклических соединений)	-328.2 ± 3.0
CIAs< (для циклических соединений разного размера)	-202.0 ± 4.0
CIP< (для шестичленных циклических соединений)	-226.5 ± 3.3

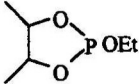
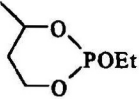
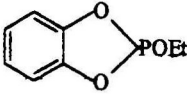
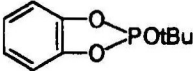
Термохимия сольватации в пиридине хлорфосфа- и арсацикланов и термодинамика комплексообразования 1-диметиламино-3,3-диметилбутан-2-она с замещенными 2-хлор-1,3,2-диоксацикланами

Галогениды фосфора и мышьяка, имея в своем составе акцепторную связь Э-NaI, способны вступать в специфические взаимодействия с донорными растворителями и реагентами. Наблюдаемая энтальпия сольватации в таких растворителях состоит из вкладов

неспецифической сольватации и специфического взаимодействия (главным образом, за счет возможности образования донорно-акцепторного комплекса).

В связи с этим в первую очередь мы попытались проанализировать данные по энтальпии сольватации нейтральных производных трехкоординированного атома фосфора и циклических галогенидов мышьяка, полученных на основе дифенила и дифенилоксида в пиридине. Так как выбранные соединения не образуют заметных специфических взаимодействий с пиридином, то осуществляется корреляция энтальпии сольватации с мольной рефракцией (в качестве примера представлена таблица 13 и рассчитанные для фосфор(III)- и мышьяк(III)- соединений уравнения 18 и 19).

Таблица 13. Энтальпия несспецифической сольватации фосфитов с пиридином (кДж/моль)

Соединение	MR_D , см ³ /моль	- $\Delta H_{\text{сольв}}$,
$(EtO)_3P$	52.0	42.8
	40.6	49.4
	40.6	50.7
	46.4	57.2
	55.6	62.4

$$- \Delta H_{\text{сольв}} P, (\text{неспец.}) = (12.7 \pm 5.1) + (0.97 \pm 0.12) MR_D \quad (18)$$

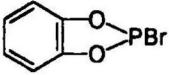
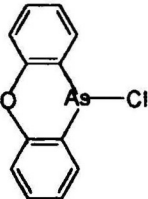
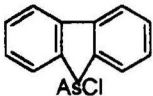
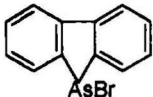
$r = 0.978, \quad S_o = 1.29, \quad n = 5.$

$$- \Delta H_{\text{сольв}} As, (\text{неспец.}) = (15.3 \pm 7.4) + (0.96 \pm 0.09) MR_D \quad (19)$$

$r = 0.981, \quad S_o = 2.35, \quad n = 7.$

Затем по уравнениям (18 и 19) были рассчитаны значения энтальпии сольватации некоторых галогенидов с P(III) и As(III) и сопоставлены с наблюдаемыми экспериментально величинами (таблица 14).

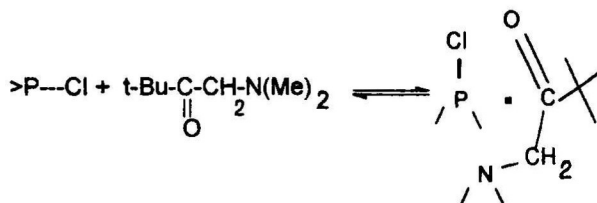
Таблица 14. Термодинамические данные сольватации галогенидов фосфора и мышьяка в пиридине (кДж/моль)

Соединение	$-\Delta H_p$	MR_p	$-\Delta H_{\text{сольв}}$		$-\Delta H_{\text{вз.}}$
			Эксп.	Выч.	
PCl_3	90.6	24.9	122.8	36.6	86.2
PBr_3	141.5	33.3	185.8	44.8	141.0
	75.5	43.2	131.1	54.2	78.9
$(\text{EtO})_2\text{PCl}$	46.4	37.9	94.9	49.1	45.8
	10.7	67.6	80.1	77.6	2.5
	7.6	66.0	78.2	78.7	0.5
	5.6	68.7	84.4	81.3	3.1

Следует отметить, что замещение атома хлора на атом брома приводит к несколько более сильному специфическому взаимодействию с пиридином, как фосфогалогенидов, так и их мышьяковых аналогов видимо по причине меньшей энергии связи Э-Br , чем Э-Cl , хотя в целом циклоариленовые галогениды мышьяка столь выраженного специфического взаимодействия с пиридином не проявляют.

Можно также выделить большие абсолютные значения специфического взаимодействия с пиридином PCl_3 и PBr_3 (это, видимо, можно распространить и на AsCl_3). Вероятно в этих случаях, как известно из литературы, галогениды могут образовывать комплексы более сложного состава $\text{ЭX}_3\text{Py}$, $\text{ЭX}_32\text{Py}$ или $\text{ЭX}_33\text{Py}$.

Казалось интересным проверить некоторые особенности галогенидов P(III) , как электроноакцепторных молекул, в процессах комплексообразования с другими электронодонорными и бифункциональными молекулами как 1-диметиламино-3,3-диметилбутан-2-он (аминокетон) (комплекс синтезирован и охарактеризован С.Е.Пипко, Ю.Г.Балицким и др., Украина, Институт органических соединений, г.Киев). Взаимодействие циклических хлорфосфитов с аминокетоном осуществляется в слабом Н-донорном растворителе хлороформе при 298 К и приводит к образованию устойчивого только в растворе комплекса по следующей схеме:



Химия комплексных соединений в неводных средах представляет значительный интерес в связи с использованием их в процессах экстракции, катализа и синтеза элементоорганических соединений. При этом особое внимание уделяется изучению комплексных соединений азоторганических производных с галогенидами различных элементоорганических соединений. Галогениды кислот фосфора различной координации в этом отношении практически не изучены. Подходы к определению термодинамических параметров комплексообразования базируются в основном на использовании calorиметрических методов в сочетании последних со спектральными исследованиями.

Термодинамика комплексообразования изучалась нами методом calorиметрии взаимодействия аминокетона с хлорфосфитом в хлороформе при 298 К на calorиметре ДАК-1-1 при различных соотношениях донора и акцептора (от 1:1 до 1:10). Наблюдаемые экзотермические эффекты обрабатывали по специально составленной компьютерной программе для многоступенчатых равновесий. Результаты расчета параметров комплексообразования (ошибка определения не более 2-4%) представлены в таблице 15.

Таблица 15. Термодинамические параметры образования комплексов 2-хлор-1,3,2-диоксафосфацикланов $R(O)_2P-Cl$ с 1-диметиламино-3,3-диметилбутан-2-оном (298 К, хлороформ)

Соединение, R	$K_{равн.}$ л/моль	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	$-\Delta H^\circ$, кДж/моль	$-\Delta S^\circ$, Дж/моль К
$o-C_6H_5$	242	13.6	77.4	214
CH_2CH_2	122	11.9	72.7	185
$MeCHCH_2$	277	13.9	80.0	222
$MeCHCHMe$	261	13.8	58.6	150
Me_2C-CMe_2	77	10.7	70.1	199
$(CH_2)_3$	154	12.4	95.8	280
$MeCH(CH_2)_2$	17	7.0	117.3	370

Из полученных данных следует выполнение достаточно хорошей компенсационной зависимости (уравнение 20):

$$\Delta H^\circ = (-20.7 \pm 3.1) + (0.26 \pm 0.01) \Delta S^\circ \quad (20)$$

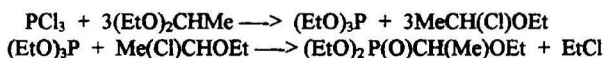
$$r = 0.994, S_o = 2.27, n = 7.$$

При этом следует отметить, что корреляционные параметры рассчитанного уравнения (20) достаточно хорошо соответствуют аналогичным параметрам уравнения, которое связывает энтальпийные и энтропийные характеристики свыше 80 комплексных соединений, изученных в различных средах, и представлены в известной монографии Е.Н.Гурьяновой, И.П.Гольдштейн и И.П.Ромма.

Термохимия ацетализации и этерификации 2-хлор-1,3,2- диоксафосфациклянов

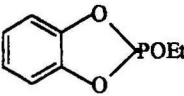
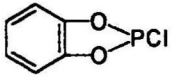
Известно, что ацетали, кетали, ортоэфиры и аминокетали легко реагируют (процессы могут иметь каталитическую природу) с хлоридами Р(III) с раскрытием связи С-О. Во всех перечисленных случаях первичными процессами является обмен атомов хлора у Р(III) на алкоксильную группу, что было подтверждено выделением продуктов замещения в индивидуальном виде и их идентификацией химическим методом или с помощью ЯМР.

Взаимодействие между PCl_3 и диэтилацеталем уксусного альдегида осуществляется в инертном растворителе и приводит к продуктам реакции Арбузова:



Калориметрически в растворе гексана при 298 К был зафиксирован тепловой эффект первой стадии реакции -43.1 ± 1.9 кДж/моль (энтальпия второй стадии, осуществляющейся при более высокой температуре, приведена в экспериментальной части), определены теплоты растворения и рассчитаны энтальпии сольватации в гексане продуктов и реагентов этой стадии, а затем по уравнению Гесса вычислено значение теплового эффекта указанной реакции для газовой фазы -43.9 ± 2.5 кДж/моль (таблица 16).

Таблица 16. Термохимические данные (кДж/моль) для процесса ацетализации PCl_3 и 2-хлор-4,5-бензо-1,3,2-диоксафосфолана в гексане при 298 К

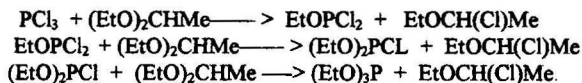
Соединение	гексан		$\Delta H_{\text{пар}}$	$-\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$		
	$\Delta H_{\text{р}}$	$-\Delta H_{\text{сольв}}$		тв., ж.	газ ^б	
PCl_3	1.6	30.6	32.2	311.3	279.1	
$(\text{EtO})_3\text{P}$	3.7	49.3	53.0	861.3	808.3	807.5
$(\text{EtO})_2\text{CHMe}$	0.3	37.6	37.9	491.4	453.5	461.9
$\text{EtOCH}(\text{Cl})\text{Me}$	-	31.1 ^а	-	-	294.6	295.2
	4.6	53.1	57.7	668.3	610.6	606.2
	5.5	46.8	52.3	483.3	431.0	433.5
EtOPCl_2	-	38.0	-	-	461.1	455.6
$(\text{EtO})_2\text{PCl}$	4.3	44.2	48.5	683.2	634.7	631.8

Примечание: ^а рассчитано по зависимости $-\Delta H_{\text{сольв}} = 4.39 + 1.05 \text{ MR}_P$;

^б вычислено с использованием инкрементов Бенсона.

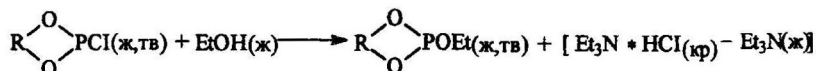
Поскольку взаимодействие треххлористого фосфора и ацетала с образованием триэтилфосфита происходит постадийно, то газофазное значение каждого из этих трех процессов (см. ниже схему реакции) можно положить одинаковым и равным одной трети от

общей энтальпии реакции, т.е. равным -14.4 ± 2.5 кДж/моль. Такое обстоятельство позволяет провести определение энтальпии образования в газовой фазе EtOPCl_2 и $(\text{EtO})_2\text{PCl}$.



Термохимия этерификации 2-хлор-1,3,2-диоксафосфацикланов

Как мы убедились выше галоидангидриды кислот трехкоординированного фосфора вступают в разнообразные реакции нуклеофильного замещения. Но наиболее удобным для calorиметрических измерений является хорошо изученный процесс этерификации циклических хлорангидридов кислот трехкоординированного фосфора спиртами в присутствии акцептора хлористого водорода - триэтиламина:

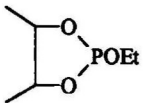
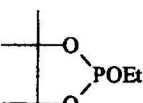


Калориметрическое измерение энтальпии указанной реакции позволяет определить тепловые эффекты еще одного класса соединений трехкоординированного фосфора - полных фосфитов. По этой причине мы осуществили эту реакцию при 296 - 299 К в кювете калориметра ($V = 280$ мл); этиловый спирт (растворитель тексан):

Таблица 17. Термохимические данные (кДж/моль) реакций этерификации

2-хлор-1,3,2-диоксафосфацикланов $\text{R} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{PCl}$

Соединение	$\Delta H_{\text{пар}}^a$	$-\Delta H_{\text{реакции}}$	$-\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}^b$	
			тв., ж	газ
	48.6	115.1	790.2	741.6 \pm 10.6
	51.6	112.3	825.1	773.5 \pm 12.5
	52.8		858.5	805.7 ^b
				723.4 ^b

	50.1	114.7	740.3	790.2±13.4
	51.4		927.6	876.2 ^{а)}

^а Литературные данные; ^б Погрешность определения величин энтальпии образования в газовой фазе складывается из суммы всех экспериментальных погрешностей определения величин $\Delta H_{\text{пар}}$, $\Delta H_{\text{реакц}}$;

^в рассчитано с использованием инкрементов Бенсона.

и амин брали по отношению к пяти- и шестичленным хлорфосфитам с 10% избытком (для полноты завершения процесса 97-98%); погрешность определения - $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ полных фосфитов не превышает 1.4-1.7%. Экспериментальные и расчетные данные по термохимии этерификации хлорфосфитов представлены в таблице 17.

В результате проведенной работы рекомендованы следующие групповые вклады (см. табл. 7 и 18) в величины энтальпии парообразования и образования соединений Р(III) с разным окружением атома фосфора. Пропуски в таблице связаны с отсутствием экспериментальных данных для указанных классов соединений и невозможностью определить термохимические параметры каким-либо расчетным методом.

Таблица 18. Групповые вклады в энтальпии парообразования и образования соединений трехкоординированного атома фосфора (кДж/моль)

Группа	Инкременты	
	$\Delta H_{\text{пар}}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ (газ. фаза)
(C)-PH ₂	13.6±1.2	9.6±0.8
(C) ₂ -PH	12.8±0.4	20.8±2.4
(C) ₃ -P	8.8±0.7	29.3±3.9 ^а
(C)-PF ₂	13.1±0.7	
(C)-PCl ₂	30.8±1.0	
(C)-PBr ₂	39.7±0.4	
(C) ₂ -PCI	22.4±0.3	
(O) _(аккл) -PCl ₂	22.2±0.7	-290.0±1.8
(O) ₂ (аккл)-PCI	17.9±0.8	-321.3±5.1
(O) ₃ -P		-279.5 ±4.2 ^а
P-(O) ₂ (аккл)(O)		-275.6±6.8 ^а

^а Литературные данные: С.Бенсон "Термохимическая кинетика", 1971.

Полученные групповые вклады в $\Delta H_{\text{пар}}$ и $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ существенно дополняют данные монографий Ю.А.Лебедева и Е.А.Мирошниченко ("Термохимия парообразования органических веществ", 1981) и С.Бенсона ("Термохимическая кинетика", 1971), предложенные для расчета энтальпии парообразования и образования в газовой фазе элементоорганических соединений и позволяют рассчитать $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ (в газ.фазе), например,

для достаточно сложных и важных в практическом отношении соединений, таких как фосфорилированные сахара, аминокислоты, фрагменты белков и т.п..

* * *

Таким образом, результаты этой части нашей работы - расчетные и экспериментальные термохимические данные создают практически полную картину по энтальпиям парообразования и образования соединений трехкоординированного фосфора с различным окружением, за исключением серо- и азотсодержащих заместителей у этого атома.

Термохимия фосфорилированных аминов, спиртов и дитиофосфатов в растворах

(Глава 6)

Следует отметить, что несмотря на большую практическую значимость производных фосфоновой кислоты (парообразование и сольватация Р-метилированных циклических производных различного циклического и ациклического строения охарактеризована в литературе в работах В.В.Овчинникова и соавторов 1980-1990 г.г.), а особенно ее функциональных производных - термохимия и термодинамика их изучена недостаточно: в литературе имеется немногим более десяти работ, посвященных этой теме. Полученные нами термохимические параметры некоторых представителей данного класса соединений представлены в таблицах 19 и 20.

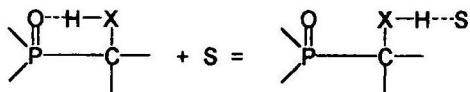
Таблица 19. Энтальпии растворения и парообразования некоторых производных amino- и гидроксифосфоновых кислот (Дж/моль)

№	Соединение,	ΔH раств.				ΔH пар
		гексан	CCl ₄	CHCl ₃	Py	
(1)	(EtO) ₂ P(O)CH(Ph)NHMe	14.8	8.8	-15.0	-4.3	89.4
(2)	(PrO) ₂ P(O)CH(Ph)NHMe	15.0	9.1	-17.6	-5.0	99.3
(4)	(AmO) ₂ P(O)(c-Hex)NHCH ₂ Ph	-	16.0	-18.8	-9.5	143.4
(6)	(EtO) ₂ P(O)C(Me) ₂ NHCH(Me) ₂	16.4	9.5	-20.1	-2.6	80.0
(7)	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ OH	4.3	-3.0	-5.2	-2.1	48.3
(11)	(EtO) ₂ P(O)CH(Et)OH	3.9	-2.8	-7.0	-4.2	55.8
(12)	(EtO) ₂ P(O)CH(Ph)OH	7.5	0.9	-7.2	-4.5	75.1

Таблица 20. Энтальпии специфического взаимодействия фосфорилированных аминов и спиртов с хлороформом и пиридином (кДж/моль)

№	- ΔH _{сольв.}					- ΔH _{спец.вз.}	
	гексан	CCl ₄	CHCl ₃	Py		CHCl ₃	Py
(1)	74.6	80.6	81.2	104.4	93.7	84.6	23.8
(2)	84.3	90.2	90.6	116.9	104.3	93.8	26.7
(4)	-	127.4	-	162.2	159.2	130.3	34.8
(6)	63.6	70.5	70.5	100.1	82.6	73.9	29.6
(11)	52.0	58.6	59.2	62.8	60.0	62.7	4.2
(12)	67.6	74.2	74.4	82.0	79.6	77.8	7.8

Из данных таблицы 20 видно, что оксифосфонаты довольно слабо взаимодействуют с хлороформом, поскольку их фосфорильные группы блокированы сильной внутримолекулярной водородной связью (форма А) (возможно участие в Н-связывании и RO-группами у фосфора), хотя стерический фактор заместителей у углерода вносит определенное влияние (соединения 11 и 12). Напротив, аминоксифосфонаты достаточно сильно взаимодействуют с хлороформом, особенно соединения (4,6). Полученные данные свидетельствуют о достаточно "необычной" химической активности аминоксифосфонатов, об их своеобразной амфотерности.



(А)

(Б)

X = O, N; S=CHCl₃, Py.

Поскольку производные α-аминофосфоновой кислоты отчетливо показали выраженные электронодонорные свойства и являются хорошими переносчиками органических кислот (особенно окси-аминокислот и их производных) в процессах мембранной экстракции, казалось интересным исследовать их поведение в отношении более сильных протонодоноров, чем хлороформ. Поэтому дальнейшее изучение термохимии фосфорилированных аминов с сильным Н-донором было продолжено нами проведением комплексообразования на примере фосфорилированного амина (6) с диэтилдитиофосфорной (EtO)₂P(S)SH кислотой.

Следует заметить, что подобного рода изучения для дитиофосфорных кислот до наших исследований не проводились поэтому, для более детальной термохимической характеристики дитиокислот в водно-органических средах нами совместно с Е.Ю. Ситниковой, были определены энтальпии растворения и сольватации некоторых дитиофосфорных кислот, а также процесса их нейтрализации с гидроксиламином в 90%-ном водном растворе изопропилового спирта.

Из полученных нами данных (таблица 21) по теплотам растворения, сольватации и нейтрализации диметил(16)-, ди-изопропил(17)- и дибутил(18)дитиофосфорных кислот в водном изо-пропанольном растворе (90%) заметно, что эти кислоты в значительной степени превышают Н-донорную способность большинства известных органических кислот, таких как бензойная, хлоруксусная или этилендиаминтетрауксусная кислоты (см. монографию В.П. Васильева "Термодинамические свойства растворов электролитов", 1982).

Таблица 21. Термохимические характеристики (кДж/моль) реакции нейтрализации диалкилдитиофосфорных кислот (16-18) в растворе (90%-ный водный раствор i-PrOH).

№ соед	-ΔН раств (вода)	-ΔН сольва (вода)	-ΔН нейтр NH ₄ OH
(16)	21.9	89.6	84.8
(17)	22.2	91.0	84.1
(18)	30.9	112.7	90.8

*

*

*

Таким образом, изучив поведение диоксид фосфора в водных и водно-органических средах и обсудив полученные данные, на наш взгляд логично было изучить реакции дитиооксид фосфора в органических растворителях с более сложными объектами, такими как эфиры аминфосфоновой кислоты и производные ненасыщенных соединений.

Комплексообразование эфиров аминфосфоновых кислот с диэтилдитиофосфорной кислотой

Нами был изучен процесс комплексообразования диэтилдитиофосфорной кислоты (16) с аминфосфонатами $(\text{AmO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{C}_6\text{H}_{10})\text{NHCH}_2\text{Ph}$ (4) и $(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{C}(\text{Me})_2\text{NHCH}(\text{Me})_2$ (6) в 90 %-ном водном растворе изопропилового спирта (таблица 22). Для получения информации о термодинамических параметрах взаимодействия указанных аминфосфонатов (4, 6) с диэтилдитиофосфорной кислотой (16) были проведены две отдельные реакции комплексообразования (4 + 16) и (6 + 16) в соотношениях 1:1 и 1:5. Избыточное количество аминфосфоната должно приводить к преимущественному образованию комплекса 1:1. Большие значения энтальпии комплексообразования связаны, видимо, с процессом сильного водородного связывания и даже переноса протона с последующим солеобразованием (~30 %, на рис.1 см. схематический процесс взаимодействия аминфосфонатов с дитиооксидом ниже), что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Таблица 22. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования дитиофосфорной кислоты (16) с аминфосфонатами (4, 6)

Реакция	$K_{\text{компл.}}$ л/моль	$-\Delta G^\circ_{\text{к}}$ кДж/моль	$-\Delta H^\circ_{\text{к}}$ кДж/моль	$-\Delta S^\circ_{\text{к}}$ Дж/(моль К)
(4 + 16)	440 ± 28	15 ± 2	99 ± 4	280 ± 17
(6 + 16)	108 ± 4	11 ± 1	51 ± 3	132 ± 5

Из данных таблицы 22 следует, что энтальпия образования комплекса (-99 кДж/моль) аминфосфоната (4) с диэтилдитиофосфорной кислотой практически в два раза превышает аналогичную величину при комплексообразовании аминфосфоната (6) с тем же протонодонором (-51 кДж/моль). Это обстоятельство хорошо согласуется с меньшими величинами специфического взаимодействия соединения (6) с протонодонорным растворителем (хлороформом) (таблица 20), и может быть объяснено стерическим экранированием NH группы аминфосфоната четырьмя метильными группами:

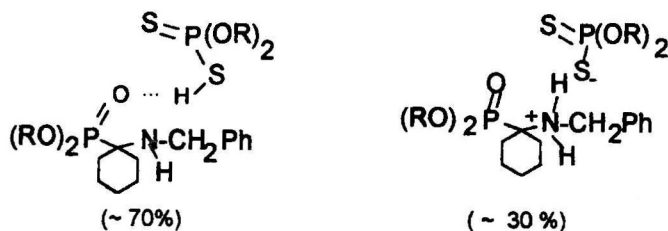
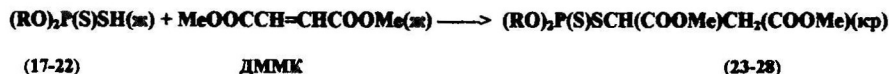


Рис.1 Схематический процесс взаимодействия аминоксидоната с дитиокислотой

Энтальпия образования продуктов присоединения диалкил(алкилен)дитиофосфорных кислот к диметилловому эфиру маленной кислоты и к 4-метилентетрагидропирану

Известно, что дитиокислоты фосфора способны легко, в отсутствие катализатора реагировать с соединениями типа $XCH=CH_2$, содержащими у кратной связи электроноакцепторные заместители, такие как $COOR$, CN , $CONR_2$, SO_2R , NO_2 .

Нами калориметрически была изучена термодинамика образования соответствующих кристаллических продуктов присоединения (23-28) в *n*-ксилоле жидких ациклических диметил(19)-, дипропил(20)-, ди-изопропил(17)-, дибутил(18)дитиофосфорных кислот, а также циклических 2,3-бутилен(пятичленная)(21)- и 1,3-бутилен (шестишленная) (22)дитиофосфорных кислот к диметилловому эфиру маленной кислоты (ДММК):



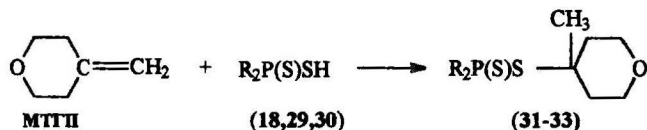
Поскольку реакция проводилась при 358 К (калориметр ДАК-1-1, *n*-ксилол) необходимо было охарактеризовать энтальпию реакции ($\Delta H_{р-ции}$) при стандартной температуре (298 К). Для этого предварительно на основании экспериментальных данных по теплоемкости пяти дитиокислот фосфора (см. дисс.В.В.Брусско) была вычислена ΔC_p обеих реакций присоединения и с использованием уравнения Кирхгоффа были рассчитаны тепловые эффекты реакции присоединения при T 298 К. Далее известным приемом (закон Гесса) были рассчитаны энтальпии обеих реакций присоединения в конденсированной и газовой фазах (таблица 23 и 24).

Таблица 23. Энтальпии реакции и образования в конденсированной и газовой фазах (в кДж/моль) для продуктов реакций присоединения дитиофосфорных кислот к диметиловому эфиру малеиновой кислоты

№ соед	-ΔH _{р-ции} (набл), п-ксилол	C _р , ^a Дж/ (моль К)	-ΔH _{р-ции} (коррек. с учетом ΔH _{р-ния} реагентов)		ΔH _{пар}	-ΔH° _{обр}	
			п-ксилол	газ		конд	газ
(23)	34.1 ± 0.7	417.0	32.2	42.1	142.3	1352.5 ± 28.4	1210.2 ± 24.4
(24)	31.1 ± 1.1	517.1	29.2	41.3	196.1	1498.2 ± 27.8	1302.1 ± 23.8
(25)	32.7 ± 1.2	519.2	29.5	42.7	191.7	1542.6 ± 25.9	1350.9 ± 22.4
(26)	29.4 ± 2.0	570.5	27.5	41.1	208.8	1560.6 ± 26.3	1351.8 ± 22.5
(27)	23.9 ± 1.0	443.9	21.7	40.1	169.2	1489.1 ± 26.9	1319.9 ± 22.6
(28)	30.4 ± 1.5	478.7	28.2	41.5	164.5	1423.8 ± 25.0	1259.3 ± 21.0

Примечание. ^a теплоемкости дитиофосфатов и всей системы были рассчитаны на основании экспериментальных данных В.В.Брусско; ΔH_{пар} ДММК рассчитан по методу Соломонова-Коновалова - 51.5 кДж/моль; C_р = 158.8 Дж/(моль К); значение -ΔH°_{обр.} = - 627.2 ± 14.6 кДж/моль (рассчитано методом MNDO (PM3)).

Следующим был изучен процесс присоединения дитиофосфорных кислот (18,29,30) к 4-метилентетрагидропирану (МТПП) в *n*-ксилоле при температуре 348 К:



(18,31): R = BuO; (29,32): R = i-BuO; (30-33): R = s-BuO.

Таблица 24. Энтальпии образования в конденсированной и газовой фазах (в кДж/моль) для продуктов присоединения дибутилдитиофосфатов к 4-метилентетрагидропирану (31-33)

№	Т _{р-ции} К	-ΔH _{р-ции} (набл)		C _р , ^a Дж/ (моль К)	-ΔH _{р-ции} (корр)		ΔH _{пар}	-ΔH° _{обр}	
		конд	газ		конд	газ		конд	газ
(31)	348	12.3	25.2	327.5	12.4	25.3	109.7	952.4 ± 19.9	842.7 ± 17.7
(32)	348	14.0	26.7	325.0	14.1	26.8	104.9	966.5 ± 20.7	861.6 ± 18.1
(33)	348	14.4	25.9	329.6	14.5	26.0	108.1	981.9 ± 20.5	873.8 ± 17.8

Примечание. ^a теплоемкости дитиофосфатов и всей системы были рассчитаны на основе данных В.В.Брусско; для МТПП: ΔH_{пар} = 38.1 кДж/моль; C_р = -74.3 Дж/(моль К); -ΔH°_{обр} = -133.9 ± 1.8 кДж/моль (рассчитано методом молекулярной механики).

Такими образом, нами впервые получены термохимические данные о симых дитиокислотах фосфора и их продуктах присоединения по электрофильной и нуклеофильной двойным связям. Эти результаты могут быть полезны при производстве дитиофосфатов с практически полезными свойствами.

Энтальпии образования в газовой фазе производных фосфоновой и фосфористой кислот

При изучении термохимии и термодинамики фосфорорганических соединений часто требуется знание энтальпии образования в газовой фазе. Для многих веществ эта характеристика еще не определена экспериментально или в силу технических трудностей не может быть определена вообще. В этом случае прибегают к использованию расчетных методов определения этой величины. Создание инкрементов (вкладов) для расчета энтальпии образования в газовой фазе сдерживается малым количеством имеющихся в литературе экспериментальных данных.

Для расчета энтальпии образования в газовой фазе производных фосфоновой и фосфористой кислот была применена аддитивная схема групповых вкладов Бенсона с соавторами (схема по атомам с учетом ближнего окружения) и предложенная ими номенклатура инкрементов (вкладов, например $\text{CH}_3 = \text{C}(\text{H})_3 (\text{C})$).

Создание набора инкрементов для расчета энтальпии образования было начато с анализа литературных и полученных нами экспериментальных данных. В таблице 26 приведены практически все имеющиеся к настоящему времени в литературе данные по энтальпиям образования в газовой фазе производных фосфоновой и фосфористой кислот.

На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных по энтальпиям образования, и используя для расчетов инкременты Бенсона (см. его монографию), были выведены три групповых вклада для расчета энтальпии образования в газовой фазе для производных фосфоновой и фосфористой кислот, представленные в таблице 25.

Таблица 25. Групповые вклады для расчета энтальпии образования в газовой фазе производных фосфоновой и фосфористой кислот (кДж/моль); в последней графе приведены значения среднеквадратических отклонений.

Группа	Символика по Бенсону	Вклад	δX_i
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{-C}$	$2\text{O}-(\text{C})(\text{PO}) + \text{PO}-(\text{C})(\text{O})_2 + \text{C-PO}(\text{C})(\text{H})_2$	-771.1	6.39
$>\text{P}(\text{O})\text{H}$	$\text{PO}-(\text{H})$	-386.9	2.9
$\text{O}_2\text{P}(\text{O})\text{-H}$	$2\text{O}-(\text{C})(\text{PO}) + \text{PO}-(\text{C})(\text{O})_2 + \text{H}-(\text{PO})$	-727.5	4.7

Величина первого группового вклада -771.1 кДж/моль совпадает с инкрементом, приведенным Бенсоном; значение второго и третьего инкрементов приводятся впервые. На основании полученных вкладов для расчета энтальпии образования, с использованием инкрементов Бенсона для алкильных и арильных группировок, были рассчитаны энтальпии образования в газовой фазе для всех соединений, приведенных в таблице 26. Как следует из данных этой таблицы, наблюдается хорошее соответствие между экспериментальными и вычисленными значениями энтальпий образования в газовой фазе. Это обстоятельство дает возможность расчета энтальпии образования в газовой фазе и для других производных фосфоновой и фосфористой кислот.

Расчет энтальпий парообразования производных фосфоновой кислоты

На основании анализа литературных данных по энтальпиям парообразования, и используя в расчетах инкременты Лебедева-Мирошниченко для органических фрагментов молекул, был





определен ряд групповых вкладов для некоторых частей молекул, содержащих в своем составе фосфорильную группировку. На основании экспериментальных энтальпий парообразования приведенных в таблице 26, был рассчитан вклад в энтальпию парообразования фрагмента $O_2P(O)$ для двадцати соединений, принадлежащих к различным классам ФОС (за исключением α -оксифосфонатов), у которых наблюдалась наилучшая сходимость между значениями экспериментальной и вычисленной энтальпиями парообразования.

После статистической обработки этой выборки оказалось, что вклад $=O_2P(O)-$ в $\Delta H_{\text{пар}}$ для фосфоновой и фосфористой кислот оказался одинаковым и равным $26.8 \pm 3.5 \text{ кДж/моль}$. Полученный общий инкремент позволяет производить расчет энтальпии парообразования для всех производных фосфоновой и фосфористой кислоты.

Однако, после анализа экспериментальных данных по энтальпиям парообразования α -гидроксифосфонатов, выяснилась, что именно этот класс соединений имеет свое, отличное от предыдущего, значение вклада $=O_2P(O)-$ в $\Delta H_{\text{пар}}$, равное $-5.56 \pm 1.8 \text{ кДж/моль}$. Отличие значения этого вклада от приведенной выше величины (26.8 кДж/моль) можно объяснить проявлением внутримолекулярной водородной связи, что подтверждают экспериментальные термохимические данные. Отрицательное значение величины этого вклада, видимо, свидетельствует о том, что наличие в соединении достаточно сильной ($P=O \dots HO$) внутримолекулярной водородной связи снижает величину энтальпии парообразования таких соединений.

Таблица 26. Экспериментальные и рассчитанные по инкрементам энтальпии парообразования, образования в газовой и конденсированной фазах производных фосфористой и фосфоновой кислот (кДж/моль); всего сосчитано около 50 соединений..

		$\Delta H_{\text{пар}}$		$-\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$		
№	Соединение	эксп.	расчет	газовая фаза ----- экспер. расчет	конд. фаза	
Фосфористые кислоты						
(34)	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	39.5	39.5	-	818.8	851.3
(35)	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	49.5	45.7	877.4 ± 4.2	883.0	926.9
(36)	$(\text{PrO})_2\text{P}(\text{O})\text{H}$	57.0	55.2	-	924.4	981.4
(41)	 $\text{P}(\text{O})\text{H}$	43.1	43.7	866 \pm 11.7	845.3	909.2
(42)	 $\text{P}(\text{O})\text{H}$	39.8	41.6	805.7 \pm 13.7	809.4	845.5
Производные алкилфосфоновых кислот						
(50)	$(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$	42.4	45.8	-	883.4	925.8
(51)	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Me}$	52.2	52.0	-	954.5	1006.7
(52)	$(\text{EtO})_2\text{P}(\text{O})\text{Et}$	56.0	56.8	-	968.7	1024.7

(55)		46.0	45.8	874± 14.1	845.1	920.9
(56)		50.6	47.9	911 ± 14.1	881.0	961.6
(60)		39.9	52.7	926.3 ±12.9	922.6	966.2
(61)		72.0	56.1	959.6 ±13.3	946.1	1031.6

Производные альфа-аминофосфоновой кислоты

(5)	(EtO) ₂ P(O)C(Me) ₂ NHCH ₂ Ph	103.2	102.7	-	882.0	995.2
(6)	(EtO) ₂ P(O)C(Me) ₂ NH(Me) ₂	80.0	80.4	-	1052.0	1132.0
(1)	(EtO) ₂ P(O)CH(Ph)-NH-Me	89.4	90.0	-	812.2	901.6
(2)	(PrO) ₂ P(O)CH(Ph)-NH-Me	99.3	99.5	-	853.6	952.9
(3)	(iPrO) ₂ P(O)CH(Ph)-NHMe	94.2	94.3	-	844.0	938.2

Производные альфа-гидроксифосфоновой кислоты

(7)	(EtO) ₂ P(O)CH ₂ -OH	48.3	48.8	-	1084.9	1132.2
(8)	(PrO) ₂ P(O)CH ₂ -OH	58.2	58.4	-	1126.5	1184.7
(10)	(EtO) ₂ P(O)CH(Me)-OH	50.8	51.0	-	1127.2	1178.0

Необходимо, однако, отметить, что для ряда соединений наблюдался определенный "разброс" расчетных значений энтальпии парообразования при сравнении их с экспериментальными величинами. Это обстоятельство, видимо, можно объяснить погрешностями при определении энтальпии растворения соединений. Отклонения как в положительную, так и в отрицательную сторону расчетных значений энтальпии парообразования от экспериментальных величин наблюдаются у соединений, имеющих шестичленный цикл при атоме фосфора. Так, в процессе растворения для замещенных 1,3,2-диоксафосфоринанов в неводных растворителях возможны конформационные (аксиально-экваториальные) переходы фосфорильной группировки и экзоциклических заместителей. Указанные конформационные переходы происходят со значительными энергетическими эффектами (5-15 кДж/моль), что сильно влияет на энтальпии растворения этих соединений. Для всех остальных соединений (обсчитано свыше 50 фосфонатов и фосфористых кислот) наблюдалось хорошее соответствие расчетных и экспериментальных величин их энтальпий парообразования.

Основные результаты и выводы

1). Впервые проведено систематическое термохимическое исследование широкого класса элементов Пятой группы Периодической системы, главным образом, органических соединений фосфора и мышьяка различной валентности. Определены значения энтальпии парообразования первичных, вторичных, третичных алкил-, алкил(арил)- фосфинов, арсинов, галоид- и дигалоидфосфинов различного пространственного строения (свыше 200

соединений) на основе уравнений Трутона, Вадсо и корреляционной зависимости с использованием сольватационного топологического индекса χ' для перечисленных классов соединений. Показано хорошее соответствие полученных нами данных $\Delta H_{\text{пар}}$ известным в литературе значениям.

На основании полученного материала установлены зависимости: $\Delta H_{\text{пар}} \sim MRD$, $\Delta H_{\text{пар}}$ (фосфинов) $\sim \Delta H_{\text{пар}}$ (аминов и алканов) для указанных классов ФОС и МОС; последнее позволяет с достаточной простотой вычисление столь важного энергетического термина для аналогичных типов соединений, коим является энтальпия парообразования.

2). В рамках разработанного нами подхода расчета энтальпии парообразования для фосфинов и арсинов и их производных был оценен этот же термодимический параметр и для очень малого числа имеющихся в литературе соединений висмута и сурьмы. В результате, рассчитаны групповые вклады в $\Delta H_{\text{пар}}$ для всех типов алкильных и водород-содержащих соединений элементов Пятой группы Периодической системы Менделеева и показана общая тенденция уменьшения инкрементов вниз по группе и при переходе к более алкилированным аналогам того элемента.

3). В связи с тем, что простые фосфины легко окисляются и воспламеняются на воздухе в условиях калориметрического определения, мы впервые рассчитали энтальпии образования в газовой фазе ($\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$) первичных, вторичных и третичных фосфинов методом молекулярной механики; показано хорошее соответствие рассчитанных значений $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ известным в литературе. Это доказывает применимость данного метода расчета значений энтальпии образования газофазных алкилфосфинов различного строения для целей практической элементоорганической химии; показано соответствие вычисленных значений $\Delta H^{\circ}_{\text{обр}}$ известным экспериментальным данным энтальпий образования простых углеводородов и аминов.

4). Впервые получен набор инкрементов, описывающих As-содержащие части молекул и позволяющий с приемлемой точностью и простотой рассчитывать энтальпии испарения МОС - пяти основных классов соединений: триалкиларсинов R_3As , алкилариларсинов $RAsAr_2$, триариларсинов Ar_3As , триалкиларсенитов $(RO)_3As$ и дихлор- и монохлорарсенитов $ROAsCl_2$ и $(RO)_2AsCl$.

5). Впервые определены величины энтальпии растворения, сольватации, гидролиза и образования дихлорфосфа- и арсаалканов, хлорфосфа- и хлорарсадициклонов и полных циклических эфиров фосфористой кислоты.

Установлено, что так же как для органических и фосфорорганических соединений, энтальпия неспецифической сольватации находится в линейной зависимости от мольной рефракции растворяемых соединений мышьяка.

По данным, используемой для этих целей реакционной калориметрии нейтрального гидролиза и гидролиза в 4н водной щелочи, произведен расчет энтальпий образования как перечисленных галогенидов, так и их алкиловых эфиров в различных фазовых состояниях и дана оценка энергиям связей в указанных соединениях.

Установлено, что энергии связей P-O в сравниваемых пяти- и шестичленных циклических, а также ациклических соединениях несколько выше, чем энергии связей As-O. Последнее обстоятельство может быть использовано для объяснения различий в реакционной способности указанных классов соединений.

6). Всесторонне (с использованием термодимии, ИК-спектроскопии и метода молекулярной механики) изучена специфическая составляющая в общем эффекте сольватации хлоридов фосфора и мышьяка ($RXCl_2$ и R_2XCl : $X=P, As$) ациклического и циклического строения с пиридином и таким п-донорными реагентами как α -аминокетон; в последнем

случае установлено, что одним из факторов, определяющих прочность образующихся комплексов, может служить энергия (разрыхляющей) связи $P-Cl$ 2-хлор-1,3,2-диоксафосфацикланов.

7). Методом реакционной калориметрии изучен процесс присоединения ряда циклических и ациклических дитиофосфорных кислот к диметиловому эфиру малеиновой кислоты и 4-метилентетрагидропирану в растворе и газовой фазе и оценены энтальпии образования продуктов обеих реакций; на основании впервые проведенных расчётов величин теплоёмкостей аддуктов осуществлён пересчёт найденных термохимических параметров на стандартные условия.

Показана применимость "растворного" термохимического метода Соломонова-Коновалова для определения энтальпий парообразования высококипящих, гидролитически и термически малоустойчивых в условиях прямого калориметрического эксперимента производных дитиофосфорных кислот общей формулы $(RO)_2P(S)SR'$.

8). Впервые проанализированы значения энтальпий образования около 50 производных фосфоновой кислоты, содержащих фенильные, amino- и гидрокси-группы в α -отношении к атому фосфора; создан набор инкрементов (вкладов) для расчета энтальпий образования в газовой фазе производных фосфористой и фосфоновой кислот; установлено соответствие между расчетными и экспериментальными значениями этих энергетических термов для указанных классов соединений; показано, что вклад в энтальпию парообразования группы $=O_2P(O)C$ является общим для всех подобных типов производных (26.8 кДж/моль).

8). На основании всех полученных и рассчитанных данных по $\Delta H_{пар}$ и ΔH° орг органических производных $P(III)$ (в сравнительном плане соединений As, Sb, Bi) вычислены соответствующие групповые вклады в указанные термохимические величины для следующих групп: $ЭН_2$, $ЭН$, атома $Э$ у $R_3Э$, где $Э = P, As, Sb, Bi$; $(C)-PF_2$, $(C)-PCl_2$, $(C)-PBf_2$, $(C)_2-PCl$, $(O)_2$ (цикл) $-PCl$, $P-(O)_2$ (цикл)(O).

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Ovchinnikov V.V., Fridland S.V., Lapteva L.I. Kinetics and thermochemistry of reaction between dithiophosphorus acidis and 4-methylene-tetrahydropyran. // Abstr. XII Intern. Conf. on Phosphorus Chemistry. Toulouse, France, 1992. P. 120.
2. Ovchinnikov V.V., Makeeva T.B., Lapteva L.I. Thermochemistry of vaporization and solvation of As(III) compounds. // Abstr. VI Conf. on the Calorimetry and Thermal Analysis. Zakopane, Poland, 1994. - P.56.
3. Овчинников В.В., Лаптева Л.И., Коновалов А.И. Термохимия гетероатомных соединений. Реакция Арбузова в растворе и в газовой фазе. // Доклады АН. 1995. Т.341, вып.2, С.216-218.
4. Овчинников В.В., Макеева Т.Б., Лаптева Л.И., Коновалов А.И. Термохимия гетероатомных соединений. Энтальпия гидролиза и образования дихлоралкилфосфитов и -арсенитов. // Доклады АН. 1995. Т.343, вып.2. С.207-209.
5. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Kudryavtzev V.Yu., Sobanov A.A. Thermochemistry of heteroatomic compounds. Part 6. Enthalpy of solvation and complex formation of some halides of three-coordinated phosphorus compounds in pyridine. // Thermochim. Acta. 1995. Vol.264. P.211-218.
6. Ovchinnikov V.V., Makeeva T.B., Lapteva L.I., Konovalov A.I. Thermochemistry of heteroatomic compounds. Part 7. Enthalpies of solution, vaporization and solvation of three-coordinated arsenic derivatives. // J. Thermal Analysis. 1995. Vol.45. P.735-739.

7. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Makeeva T.B., Kudryavtzev V.Yu., Sagadeev E.V., Konovalov A.I. Enthalpies of formation and bond energies of P(III) and As(III) compounds. // Phosphorus, Sulfur, and Silicon. 1996. Vol.109-110. P.97-100.
8. Ovchinnikov V.V., Makeeva T.B., Lapteva L.I., Konovalov A.I. Thermochemistry of heteroatomic compounds. Part 8. Enthalpies of vaporization and solvation of three-coordinated organophosphorous halides. // Thermochimica Acta. 1996. Vol.277. P.145-150.
9. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I. and E.Yu. Sitnikova. Thermochemistry of heteroatomic compounds. Part 15. Enthalpies of solvation and formation of some thiophosphorus compounds., // "Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements", 1999. V.147. P.1133.
10. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Makeeva T.B. and Pilishkina L.M. Thermochemistry of heteroatomic compounds. Part 16. Thermochemistry of hydrolysis of P(III) and As(III) halides.// "Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements", 1999. V.147. P.1025.
11. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Khazieva L.R. and Konovalov A.I. Thermochemistry of heteroatomic compounds. Part 14. Enthalpies of vaporization and formation of derivatives of phosphoric and phosphonic acids, // "Phosphorus, Sulfur, Silicon and Related Elements", 1999. V.144-146. P.789-793.
12. Овчинников В.В., Лаптева Л.И., Хазиева Л.Р., Ситникова Е.Ю. Некоторые аспекты термодинамики органических соединений фосфора. // Российский Химический Журнал, 1999. № 3-4. С.51-57.
13. Овчинников В.В., Ситникова Е.Ю., Лаптева Л.И., Низамов И.С. Энтальпия сольватации некоторых продуктов присоединения дитиофосфорных кислот.// Тезисы XIX Всероссийского Чугаевского совещания по химии комплексных соединений, Иваново, Россия, 1999. С.297.
14. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Sitnikova E.Yu. The formation enthalpies of cyclic phosphinesulfides in condensed and gaseous phases.// Abstracts of 4th Symposium/Workshops on Pharmacy and Thermal Analysis, Karlsruhe, Germany, 1999. PO 17.
15. Ovchinnikov V.V., Khazieva L.R., Lapteva L.I. and Shishova E.E. Thermochemistry of cyclic tertiary phosphines with the useful biological properties.// Abstracts of 4th Symposium/Workshops on Pharmacy and Thermal Analysis, Karlsruhe, Germany, 1999. PO 18.
16. Ovchinnikov V., Sitnikova E.Yu., Lapteva L.I. The solvation enthalpies of some derivatives of dithiophosphorus acids.// Abstracts of XIII International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds ICCPC - XII, Kyiv, Ukraine, 1999, PO 118.
17. Khazieva L.R., Lapteva L.I., Ovchinnikov V.V. and Konovalov A.I. // The calculation of the vaporization enthalpy of phosphines, Abstracts of XIII International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds ICCPC - XII, Kyiv, Ukraine, 1999, PO 79.
18. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Khazieva L.R. and Konovalov A.I. Thermochemistry of interaction between cyclic phosphorus halides and alcohols and water. //Abstracts of XIII International Conference on Chemistry of Phosphorus Compounds ICCPC - XII, Kyiv, Ukraine, 1999. PO 117.
19. Ситникова Е. Ю., Ильин А.М., Куршева Л.И., Лаптева Л.И., Овчинников В.В. Термодинамика паробразования и образования дихлорбутил- и трибутилтрифосфитов.// Тезисы докладов XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1999. С.133.
20. Овчинников В.В., Ситникова Е.Ю., Лаптева Л.И. Термодинамика взаимодействия некоторых дитиофосфорных кислот с диметиловым эфиром малеиновой кислоты. // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1999. С. 212.
21. Ovchinnikov V., Lapteva L., Makeeva T., Kudryavtzev V., Sagadeev E., Konovalov A. Enthalpies of formation and bond energies of P(III) and As(III) compounds.// Abstr.XIII Int. Conf. Phosphorus Chemistry.- Jerusalem, 1995.-P.88.
22. Кудрявцев В.Ю. Лаптева Л.И., Овчинников В.В., Конавалов А.И. Теоретический расчет термодинамических параметров первичных, вторичных и третичных фосфинов.// Тезисы

- доклада "Всеросс. конф. по термич. анализу и калориметрии", Казань, Татарстан, Россия, 1996. С.230-231.
23. Ovchinnikov V.V., Lapteva L.I., Sagadeev E.V., Konovalov A.I. Thermochemistry of hydrolysis and formation of P(III) and As(III) compounds. // Abstr. 14th IUPAC Conf. on chem. thermodyn. - Osaka, Japan, 1996. P.386.
 24. Kudryavtzev V.Yu., Lapteva L.I., Khazieva L.R., Ovchinnikov V.V., Konovalov A.I. Theoretical calculations of vaporization and formation enthalpies of primary alkylphosphines. // Abstr. XI Intern.conf.on chemistry of phosphorus comp., ICCPC-XI, Kazan, Russia, 1996. P.208.
 25. Термохимия гетероатомных соединений. Теоретический расчет термохимических параметров первичных алкилфосфинов. / Овчинников В.В., Кудрявцев В.Ю., Лаптева Л.И., Хазиева Л.Р., Коновалов А.И. // ДАН, 1997. Т.354, № 4. С. 502-504.
 26. Enthalpies of vaporization and formation alkylphosphines. / Lapteva L.I., Khazieva L.R., Kudryavtzev V.Yu., Ovchinnikov V.V., Konovalov A.I. // Calorimetry Experimental Thermodynamics and Thermal Analysis Conference, Zakopane, Poland. 1997. P.165.
 27. Khazieva L.R., Lapteva L.I., Ovchinnikov V.V. Theoretical calculation of thermochemical characteristics alkylphosphines // VII International Conference, The problem of solvation and complex formation in solutions, Ivanovo, Russia, 1998. P.220.
 28. Овчинников В.В., Хазиева Л.Р., Лаптева Л.И., Коновалов А.И. Термохимия этерификации и неполного гидролиза циклических хлорангидридов кислот фосфора (III) // XIX Всероссийское Чугаевское совещание по химии комплексных соединений, Иваново, 1999. С.298.
 29. Lapteva L.I., Pilishkina L.M., Makeeva T.B., Ovchinnikov V.V. Reaction calorimetry of As(III)- containing halides/ Abstr. of Conf. "Calorimetry of experimental. Thermodynamics and Thermal Analysis", Cetna'97, Zakopane, Poland, 1997, P.164.
 30. Ovchinnikov V.V., Brusko V.V., Lapteva L.I., Sitnikova E.Yu. and Batyeva E.S. The enthalpies of formation of some dithiophosphonates. // Abstracts of the Fifth International Conference of Heteroatomic Chemistry. - London, Canada. - 1998. - P. 54.
 31. Ovchinnikov V.V., Sagadeev E.V., Lapteva L.I., Sitnikova E.Yu., Nizamov I.S. and Batyeva E.S. The heats of solution, solvation and neutralization between some dithiophosphonates and hydroxylamine. // Abstracts of the Fifth International Conference of Heteroatomic Chemistry. - London, Canada. - 1998. - P. 56.
 32. Lapteva L.I., Sitnikova E.Yu. and Ovchinnikov V.V. Enthalpies of solvation and formation of some thiophosphorus compounds. // Abstracts of XI Vth International Conference on Phosphorus Chemistry. - Cincinnati, Ohio USA. - 1998. - P. 189.
 33. Овчинников В.В., Ситникова Е.Ю., Лаптева Л.И. Термохимия взаимодействия некоторых дитиофосфорных кислот с диметилловым эфиром малеиновой кислоты. // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции по химии и технологии органических соединений серы. - Казань, Россия. - 1999. - С.212.
 34. Овчинников В.В., Хазиева Л.Р., Лаптева Л.И., Коновалов А.И. Термохимия гетероатомных соединений. 17. Термохимический расчет энтальпии парообразования алкилфосфинов и алкил(арил)фосфинов. // Изв. Акад. Наук, сер. хим. - 2000. - №1. С.32-37.
 35. Овчинников В.В., Лаптева Л.И., Ситникова Е.Ю., Коновалов А.И. Термохимия гетероатомных соединений. Сообщение 18. Энтальпии парообразования, сольватации и образования изомерных 2,5-диметил-1-фенил-1-тиоксофосфоринан-4-онов. // Изв. Акад. Наук, сер. хим. - 2000. - № 9. - С.1533-1536.

Корректурa автора

Подписано в печать 26.04.01.

Заказ 214 Печать RISO

Тираж 120 экз. Бумага тип. N1

Формат 60 84/16

Усл.- печ.л. 2,0

Учетн.- изд.л. 2,0

Печатно-множительный отдел КазГАСА
Лицензия ПД № 0229 от 26.12.2000 г.
420043, Казань, Зеленая, 1

Geo